

⑪ 公開特許公報(A) 平3-232779

⑫ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月16日

C 04 B 38/06

B

7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 多孔質炭化珪素焼結体の製造方法

⑮ 特 願 平2-29864

⑯ 出 願 平2(1990)2月8日

⑰ 発 明 者 伊 藤 淳 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

⑱ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

⑲ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質炭化珪素焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 粒子表面に予め炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子を含む原料からなる成形体を焼成することを特徴とする多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

2 原料中において、粒子表面に炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子と付着させていない炭化珪素粒子との配合比は2/8~4/6の範囲であることを特徴とする請求項1記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

3 炭化珪素粒子表面の炭素質物質は、気相中に浮遊する炭化珪素粉末中に、液状の炭素質物質を噴霧することにより付着させたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

4 前記多孔質炭化珪素焼結体はハニカム構造体であることを特徴とする請求項1乃至3のい

れか一項に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は多孔質炭化珪素焼結体の製造方法に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関における排気ガス浄化装置においては、排気ガス中のカーボン煤等を濾過すると共に、これらを酸化分解する触媒を担持するために、ハニカム状に形成されたフィルタが設けられている。昨今ではこのフィルターの構成材料として、耐熱性及び熱伝導性に優れた多孔質炭化珪素焼結体が利用されている。

従来、このような目的に使用される多孔質炭化珪素焼結体は、炭化珪素微粒子のパウダーに有機樹脂バインダー及び可塑剤等を配合してなる原料スラリーを押し出し成形し、この成形体を2100~2200℃の温度で焼成することにより、炭

化珪素微粒子を粒成長させて結晶長が100 μm 前後と粗大な板状結晶を生成させ、これらを互いに焼結させることにより製造されていた。この板状の結晶組織を有する多孔質体は、気孔径が15～25 μm 、気孔率が45～55%であり、このように比較的大きな気孔が多数確保されたものとするにより、排ガスフィルターとして使用した場合の圧力損失（又は排気抵抗）を低く抑えていた。しかし、この多孔質炭化珪素焼結体は粗大な板状結晶のみからなり、結晶間の結合点が少ないために機械的強度が極めて低く、取扱いの際の振動等によって板状結晶が脱落したり、場合によってはフィルターが崩壊するという問題を有していた。

一方、フィルター用多孔質体の強度を向上させる方法としては、前記成形体を1900～2000℃の温度で焼成し、炭化珪素微粒子の粒成長を適度に抑制して粒状結晶を生成させ、これらを互いに焼結させることにより、結晶間の結合点が多い粒状の結晶組織を有する多孔質体を形成する方

法がある。しかし、この多孔質体は、機械的強度に優れたものの、その気孔径が非常に小さいため、圧力損失が過大となり、排ガスフィルターとして使用できないという問題があった。

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、通気性に優れたと共に、機械的強度にも優れ、圧力損失の少ないフィルターとして好適な多孔質炭化珪素焼結体を、簡便かつ確実に製造することのできる製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

上記課題を解決するために本発明においては、粒子表面に予め炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子を含む原料からなる成形体を焼成することにより、多孔質炭化珪素焼結体を製造している。

この方法によれば、予め炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子と炭素質物質を付着させていない炭化珪素粒子とは、その接触部（粒界）において炭素質物質が介在されることになる。そのため、焼成時において、炭素質物質が介在された炭化珪

素粒子間の粒成長は、炭素質物質によってある程度抑制され、このような炭化珪素粒子により比較的微細な粒状結晶が生成される。これに対し、炭素質物質を付着させていない炭化珪素粒子の粒界においては、炭素質物質によって粒成長が抑制されないため、比較的大きな板状結晶が生成される。それ故、上記成形体を焼成することにより、比較的微細な粒状結晶と比較的大きな板状結晶とが混在した状態で、それらが互いに焼結された多孔質焼結体が得られる。

この多孔質焼結体の結晶組織は、第1図に示す如きものと考えられ、粗大な板状結晶が焼結体の主骨格を形成して、それらの間隙に比較的大きな気孔が確保される。また、微細な粒状結晶が板状結晶同士を連結する位置にて焼結され、あるいは板状結晶同士の結合部周辺にて焼結されて、板状結晶間の結合点を多くし、これにより板状結晶間の結合が補強され、多孔質体全体としての機械的強度が向上する。

このような多孔質炭化珪素焼結体をハニカム構

造体とすることは好ましく、このハニカム構造体は流体の通過抵抗が少なく、しかも耐熱性、熱伝導性及び機械的強度に優れたフィルターとして使用することができ、特に内燃機関における排気ガス浄化装置の多孔性フィルターとして極めて好適である。

本発明の原料粉末には、成形用バインダー及び必要に応じて分散溶媒が配合されてスラリー状とされ、これを所望形状の成形体に成形した後、焼成することにより多孔質炭化珪素焼結体が製造されるものである。

前記原料粉末中の炭化珪素粒子としては、 α 型又は β 型の炭化珪素粒子が使用され、その平均粒径は焼結によって得られる多孔質体において所望の気孔径を実現するために任意に選定される。但し、平均粒径が3 μm を超える場合、得られた多孔質体の機械的強度を著しく低下させるため、一般には3 μm 以下のものを使用することが望ましい。

前記原料粉末に含まれる炭素質物質としては、

焼成温度において炭素の状態で存在するものであれば使用することができ、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリビニルアルコール、コールタールピッチ、パルプのような各種有機物質、あるいはカーボンブラック、アセチレンブラックのような熱分解炭素を使用することができる。

炭素質物質はその形態に応じ、固形粉末のまま、あるいは液体のまま使用されるが、必要に応じ、その炭素質物質を溶解あるいは分散する適当な有機溶媒を併用することにより、取扱い易い粘度を有する液状物として使用してもよい。

また、炭化珪素粒子の表面に炭素質物質を付着させる場合、気相中に浮遊する炭化珪素粉末中に、液状の炭素質物質を噴霧することにより付着させることが好ましい。

ここで、炭化珪素粉末を気相中に浮遊させる方法としては、例えば高速回転可能な攪拌羽根を備えた攪拌槽内に、攪拌羽根の高速回転中に炭化珪素粉末を投入することにより、炭化珪素粒子を攪拌槽内に浮遊させる方法があげられ、この方法に

よれば、簡便かつ確実に炭化珪素粒子を気相中に浮遊させることができる。また、液状の炭素質物質を噴霧させる方法としては、例えば、加圧タンクを備えた一流体ノズルや、高圧空気による吸引を利用した二流体ノズルを介して噴霧させる方法があげられる。

液状の炭素質物質を使用することにより、炭素質物質は霧状の微小液滴として、炭化珪素粒子が浮遊された気相中に拡散される。そして、炭素質物質の微小液滴が炭化珪素粒子に付着すると、該微小液滴は粒子表面に展開し、粒子表面が炭素質物質によって均一に被覆される。

また、前記原料粉末中において、粒子表面に炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子と付着させていない炭化珪素粒子との配合比は $2/8 \sim 4/6$ の範囲であることが好ましい。この配合比が $2/8$ より小さくなって粒子表面に炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子が相対的に少なくなると、炭素質物質による原料炭化珪素粒子の粒成長抑制が不十分となり、粗大な板状結晶が多量に生成され

る一方、粒状結晶が少なくなるため、板状結晶間の結合点が少なくなり、焼結体の機械的強度が低下する。

一方、前記比率が $4/6$ より大きくなって粒子表面に炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子が相対的に多くなっても、炭素質物質による原料炭化珪素粒子の粒成長抑制の作用に大きな変化はないが、焼成後に多孔質体中に残留する炭素質物質の量が多くなって各結晶間の結合力を低下させ、多孔質体の機械的強度を低下させる。また、多量の残留炭素は、多孔質体の耐酸化性を低下させ、排ガスフィルターとしての適性を阻害する。

前記成形用バインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等があげられる。

尚、これら成形用バインダーは、焼成温度に至るまでの昇温中に分解して微細な炭素質へと変化するが、炭化珪素粒子の大きさに比較して非常に小さなものとなるため、粒子表面を被覆する効果がなく、前述した炭素質物質のような粒成長抑制

作用を発揮できない。

前記原料粉末に配合される分散溶媒としては、ベンゼン等の有機溶剤、メタノール等のアルコール、水等が使用でき、その配合量は原料スラリーの粘度に応じて調整される。

前記原料スラリーは、アトライター等で混合された後、ニーダー等で充分に混練して調製され、押し出し成形又は射出成形によって所望形状の成形体に成形される。

前記成形体は不活性雰囲気中で、 $1900 \sim 2200^\circ\text{C}$ の温度にて焼成されることが望ましい。この焼成温度が 1900°C 未満では、炭化珪素微粒子の粒成長速度が極めて遅く、粒子間の接触部位における焼結が不十分となって強度に優れた焼結体が得られない。一方、焼成温度が 2200°C を超えると、炭化珪素粒子が異常に粒成長して、粒子間の空隙の一部が閉塞されて気孔径が不均一になり、焼結体の機械的強度も低くなる。

このようにして得られた炭化珪素焼結体は、板状結晶と粒状結晶とが混在する結晶組織から構成

され、その気孔率は45～55%、平均気孔径は15～25 μm と比較的大きく、しかも機械的強度に優れた多孔質体となる。

〔実施例並びに比較例1及び2〕

以下に、本発明を内燃機関の排気ガス浄化装置に使用するフィルターに具体化した一実施例を比較例1及び2と対比させて説明する。尚、このフィルターは円柱形状でその軸方向に多数の貫通孔が形成されたハニカム構造体であり、その直径は140mm、長さは140mm、貫通孔を形成する隔壁の厚みは0.3mm、貫通孔数は170個/平方インチである。

(実施例)

<炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子の調製>

平均粒径が0.3 μm の β 型炭化珪素粉末2kgを高速攪拌機に装入し、900rpmにて攪拌して炭化珪素粉末を攪拌槽内に分散させた。ここへ、加熱されたコールタルピッチ0.2kgを加圧噴霧装置を使用して噴霧し、30分間攪拌を行い、炭化珪素粒子表面に炭素質物質を付着させた。

側と出口側の空気圧の差の大小によって評価される。

(比較例1)

前記実施例において調製した炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子100重量部に、前記実施例において使用した炭素質物質を付着させていない炭化珪素粒子(平均粒径0.3 μm)500重量部を配合して均一に混合し、更にここへメチルセルロース24重量部、及び水120重量部を配合して均一に混合し、原料スラリーを調製した。そして、前記実施例と同様にして成形及び焼成を施し、ハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

更に、この焼結体について前記実施例と同様にして各種物性を測定した。その結果を表-1に示す。

(比較例2)

前記実施例において調製した炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子100重量部に、前記実施例において使用した炭素質物質を付着させていない

<多孔質炭化珪素焼結体の製造>

上記炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子100重量部に、炭素質物質を付着させていない平均粒径が0.3 μm の β 型炭化珪素粒子200重量部を配合して均一に混合し、更にここへメチルセルロース12重量部、及び水80重量部を配合して均一に混合し、原料スラリーを調製した。そして、このスラリーを押し出し成形機に充填し、押し出し速度2cm/min.にて上記ハニカム状成形体を成形し、熱風乾燥を施した。

この成形体をアルゴンガス雰囲気下、昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.にて加熱を開始し、2000 $^{\circ}\text{C}$ にて4時間焼成を施し、ハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

この焼結体の一部を切り出し、水銀圧入法による平均気孔径、気孔率、三点曲げ強度を測定すると共に、フィルターとして使用した場合の圧力損失を測定した。その結果を表-1に示す。

尚、上記圧力損失は、このハニカム構造体に対して、2 ml/min .でエアーを流通させたときの入口

炭化珪素粒子(平均粒径0.3 μm)100重量部を配合して均一に混合し、更にここへメチルセルロース8重量部、及び水40重量部を配合して均一に混合し、原料スラリーを調製した。そして、前記実施例と同様にして成形及び焼成を施し、ハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

更に、この焼結体について前記実施例と同様にして各種物性を測定した。その結果を表-1に示す。

表 - 1

	実施例	比較例 1	比較例 2
平均気孔径 (μm)	20	22	16
気孔率 (%)	47	49	40
三点曲げ強度 (kgf/cm^2)	5	2	2.5
圧力損失 (mmHg)	200	100	25

(結果の考察)

表-1からわかるように、実施例の条件にて作製されたハニカム構造体は、従来のものに比べ通気性及び機械的強度の双方の特性に優れ、いずれの特性をも犠牲にすることがなく、排気ガス浄化装置のフィルターとして要求される性能を十分に満たすものである。

これに対し、炭素質物質を付着させた炭化珪素粒子と炭素質物質を付着させていない炭化珪素粒子との好適配合比2/8~4/6の範囲を外れた比較例1(1/5)及び比較例2(5/5)のハニカム構造体は、実施例のものより圧力損失が少なく通気性には優れるが、三点曲げ強度が実施例の半分以下と低く機械的強度に劣る。この点で、フィルターとして使用した場合に要求される耐久性を十分に満たすことができない。

[発明の効果]

以上詳述したように本発明によれば、通気性に優れると共に、機械的強度にも優れ、圧力損失の少ないフィルターとして好適な多孔質炭化珪素焼

結体を、簡便かつ確実に製造することができるといふ優れた効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の多孔質炭化珪素焼結体の結晶組織を概念的に示す説明図である。

特許出願人 イビデン 株式会社

代理人 弁理士 恩田博宣(ほか1名)

第1図

